Ueber die Reduktion der bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Ketone der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ entstehenden Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Alfred Rapp
aus Schönwald

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1928.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1929.

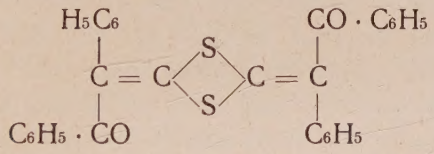
29:140

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548605_0058

Einleitung.

V. Meyer[1]) erhielt bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone, die eine der CO-Gruppe benachbarte CH_2-Gruppe enthalten, wie z. B. Desoxybenzoin, Phenyldesoxybenzoin, Tolylbenzylketon, Thienylbenzylketon, die Desaurine, Verbindungen, für deren einfachsten Vertreter er folgende Konstitutionsformel aufstellte:



Kelber[2]) und Schwarz[3]) untersuchten die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Acetophenon, p-Tolyl- und α-Thienylmethylketon. Sie erhielten dabei Merkaptane, die sich leicht in Desaurine überführen ließen. Ferner gelang es ihnen durch die Synthese mehrerer Desaurine ihre von V. Meyer aufgestellte Konstitutionsformel zu beweisen.

Die von V. Meyer untersuchten Ketone entsprachen der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$. Es schien nun von Interesse, in welcher Weise die Ketone von der allgemeinen Formel

$$R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$$

mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali reagieren würden.

---

1) B. 21. 353 (1888).
2) B. 43. 1252 (1910).
3) B. 45. 137 (1912).

Aus diesem Grunde hat Apitzsch[1]) in einer Reihe von Arbeiten das Verhalten des Dibenzylketons, Methylbenzylketons, Diäthylketons, Methyläthylketons, Dipropylketons, Äthylbenzylketons, Acetons, sowie des Acetondicarbonsäureesters gegen Schwefelkohlenstoff und Ätzkali eingehend untersucht.

Jedoch wurden hiebei nicht desaurinähnliche Verbindungen erhalten, sondern eine neue Klasse von Körpern, die auf Grund der im folgenden beschriebenen Reaktionen jedenfalls als Abkömmlinge des γ-Thiopyrons aufzufassen sind.

Läßt man auf die genannten Ketone Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von gepulvertem Ätzkali einwirken, so tritt nach längerer oder kürzerer Zeit, meist schon bei Zimmertemperatur, eine lebhafte Reaktion ein, und man erhält aus der wässerigen Lösung des Reaktionsproduktes nach Entfernen des nicht verbrauchten Schwefelkohlenstoffs und Ketons und der leider oft in sehr großen Mengen auftretenden harzigen Nebenprodukte auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung je nach Reinheit orangerote bis braunrote Niederschläge, die sich leicht in Alkali und auch in Natriumacetat lösen. Sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten als auch die Ausbeuten sind bei den einzelnen Ketonen verschieden.

Das Verhalten der gewonnenen Verbindungen gegen Natriumacetatlösung kann mit Vorteil zu ihrer Reinigung dienen, da die harzigen Nebenprodukte darin unlöslich sind und bequem abfiltriert werden können. Im reinen Zustand stellen die Körper meist gut kristallisierende, orangerote bis hellgelbe Verbindungen dar, die mit Alkalien, respektive Erdalkalien, hellgelbe, in Alkohol und Wasser leicht

1) B. 37. 1599 (1904). B. 38. 2888 (1905).

lösliche Salze bilden. Aus diesen erhält man mit Halogenalkylen, Säureanhydriden und Säurechloriden Diäther und Diester.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig wurden zwei Atome Schwefel abgespalten. Die Bildung eines Oxims oder Hydrazons zum Beweise für das Vorhandensein einer CO-Gruppe gelang nicht.

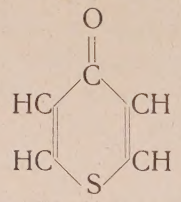
Außer dem von H. Apitzsch[1]) zunächst aus Dibenzylketon, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali erhaltenen alkalilöslichen, orangefarbigen Körper von der Formel $C_{17}H_{12}OS_3$ untersuchte Apitzsch wie bereits erwähnt in Gemeinschaft mit Blezinger, Bauer und Kelber das Reaktionsprodukt aus Acetondicarbonsäureester eingehend.

Hier wurden vollkommen ähnliche Verhältnisse getroffen wie bei dem aus Dibenzylketon erhaltenen Produkt. Die Verbindung besaß auch hier zwei durch Metall-, Alkyl -und Acylreste ersetzbare Wasserstoffatome. Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure wurde ein trimolekulares Sulfid erhalten, das Alkalien äußerst leicht unter Rückbildung des ursprünglichen Dithiols spalteten. Bei gemäßigter Oxydation mittels Amylnitrit entstand ein dimolekulares Sulfid, das durch Alkalihydroxyd schon in der Kälte aufgespalten wurde. Die Oxydation des Natriumsalzes mit Wasserstoffperoxyd lieferte das Natriumsalz der entsprechenden Disulfosäure. Bei der Oxydation des Bariumsalzes wurde zunächst das Salz einer Disulfinsäure erhalten, das erst bei Anwendung eines größeren Ueberschusses an Wasserstoffperoxyd und bei Gegenwart von etwas aufgeschlemmtem Bariumkarbonat in das Salz einer Disulfosäure überging. Durch Reduktion des Körpers mit Eisessig und Zinkstaub in Gegen-

1) B. 37. 1599 (1904); B. 38. 2388 (1905).

wart von etwas Salzsäure wurden zwei Schwefelatome entfernt. Außerdem konnten die beiden Karboxäthylgruppen verseift werden, wobei eine vierbasische und aus dieser durch Kohlendioxydabspaltung eine dreibasische Verbindung resultierte. Die Einwirkung von Ammoniak führte die Karboxäthyle in Säureamidgruppen über, ohne daß die Sulfhydryle eliminiert wurden. Mit Phenylisocyanat bildete das aus Acetondicarbonsäureester erhaltene Produkt ein Dithiourethan.

Die Reaktionen, Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen der ursprünglichen Verbindungen, ihrer Derivate und Abbauprodukte stehen bestens im Einklang mit der Auffassung, daß hier Abkömmlinge des bisher unbekannten Thiopyrons:



entstanden sind.

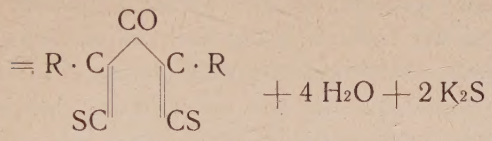
Auch ihr Verhalten mit Jodwasserstoff steht damit im besten Einklang. Bekanntlich vermag das Pyron mit Säuren Salze zu bilden. In gleicher Weise bildet auch das aus Dibenzylketon erhaltene γ-Thiopyronderivat mit Jodwasserstoff ein Salz, wenn man in seine eisessigsaure Lösung Jodwasserstoff leitet. Das so gewonnene Thioniumsalz ist sehr labiler Natur. Auch die Tatsache, daß sich ein direkter Beweis für die Anwesenheit einer Karbonylgruppe in den Thiophenolen nicht erbringen läßt, stimmt mit der angenommenen Formel eines Pyrons, das wie bekannt, nicht mit Ketonreagenzien reagiert, überein.

Apitzsch[1]) und Freymuth stellten für die Bildung der aus den untersuchten Ketonen von der

1) B. 38. 2888 (1905).

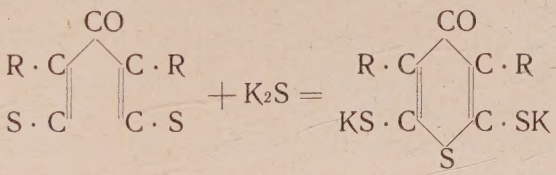
allgemeinen Formel $R\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}R$ (worin R ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Aryl- oder Karboxäthylgruppe bedeutet), Schwefelkohlenstoff und Ätzkali erhaltenen Verbindungen, folgende allgemeine Gleichungen auf:

I. $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R + 2\,CS_2 + 4\,KOH$



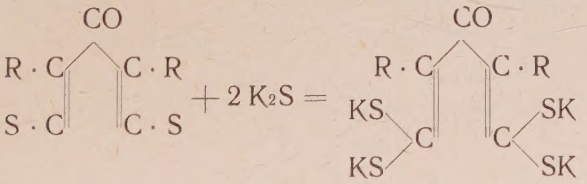
Dieses Zwischenprodukt lagert ein oder zwei Moleküle Kaliumsulfid an, wobei entweder sofort das Kaliumsalz des γ-Thiopyronderivates entsteht:

II.

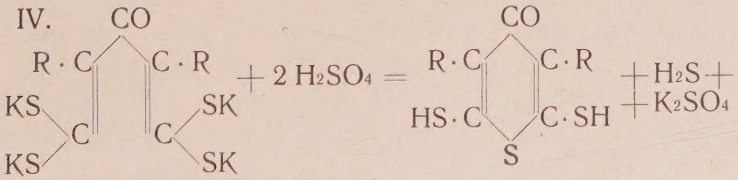


oder nach Gleichung III ein Additionsprodukt, das beim Ansäuern unter Schwefelwasserstoffentwicklung in die entsprechende Säure übergeht (IV):

III.



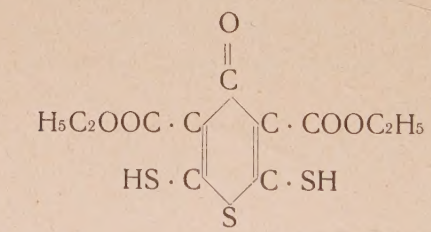
IV.



Ob die Reaktion in der Tat unter Bildung der in Gleichung II bezw. III angenommenen Zwischenprodukte verläuft, konnte nicht entschieden werden; doch soll auf die Bildung des Zwischenproduktes später nochmals zurückgekommen werden.

Schon das bereits beschriebene Verhalten der γ-Thiopyronderivate bei der Oxydation, Reduktion und dem Phenylisocyanat gegenüber war eine Bestätigung für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution. Im folgenden soll noch eine Reaktion besprochen werden, deren Verlauf gewiß jeden Zweifel an der Berechtigung der von H. Apitzsch und seinen Mitarbeitern vertretenen Auffassung über die Natur der bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ entsprechenden Verbindungen ausschließen dürfte.

Sollte die aus Acetondicarbonsäureester, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali erhaltene Verbindung tatsächlich, wie Apitzsch angenommen hat, zwei Paare benachbarter Sulfhydryl- und Karboxäthylgruppen enthalten, ihr demnach die Konstitutionsformel:

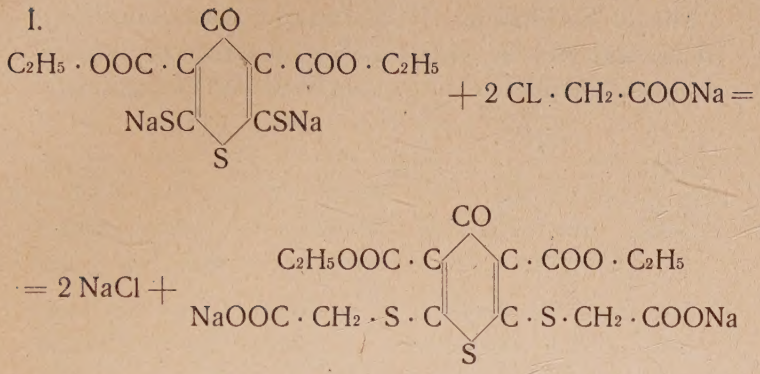


zukommen, so mußte sich mit ihr die Friedländersche Reaktion[1]) durchführen lassen. In der Tat gelang es H. Apitzsch[2]) mit der aus dem Acetondikarbonsäureester erhaltenen Verbindung diese Reaktion in all ihren Stufen zu verfolgen.

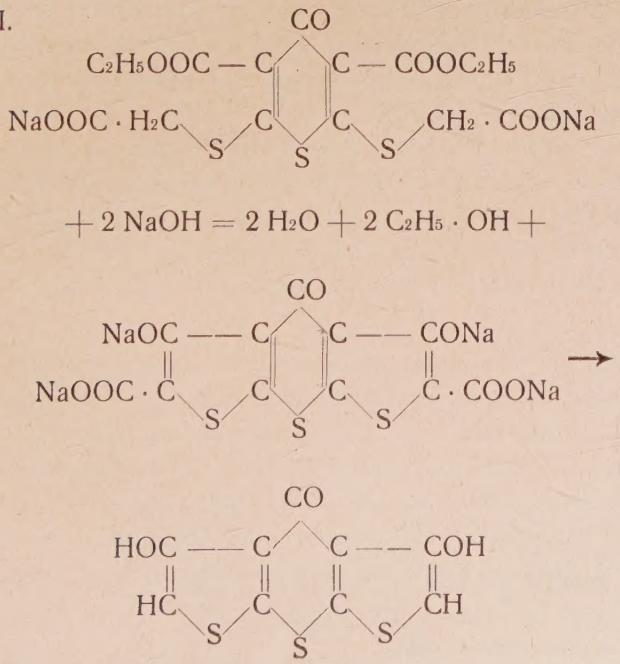
Erwärmt man die wässerige Lösung der Alkalisalze der Chloressigsäure und des Dithiols, so findet Kondensation statt:

1) Ann. d. Ch. 351, 395 (1907).
2) B. 41, 4047 (1908). B. 43, 1259 (1910).

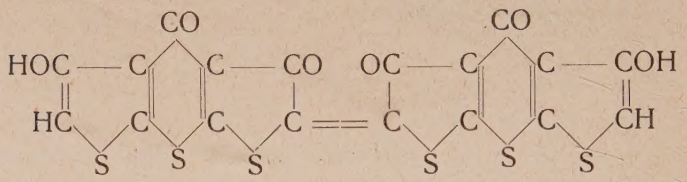
I.



II.



Diese Verbindung (β, β_1-Dioxy-γ-thiopyrondithiophen) löst sich in Alkali und wird durch Oxydation in einen indigoiden schwarzen Farbstoff übergeführt:



Die Reaktion verläuft in analoger Weise bei Verwendung des Äthylesters an Stelle des Na-Salzes der Chloressigsäure.

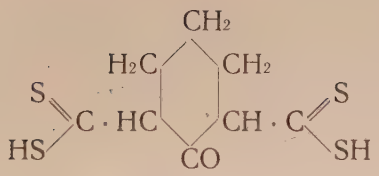
Die von Apitzsch aufgefundene Reaktion der Ketone von der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ ist als charakteristisch für das Verhalten dieser Ketone in den Lehrbüchern, allerdings noch mit einem Fragezeichen versehen, aufgenommen worden, eine weitere Erwähnung hatte sie in der Literatur bisher nicht gefunden. Erst in neuerer Zeit haben die besprochenen Dithiole eine gewisse technische Bedeutung als Katalysatoren beim Vulkanisieren von Kautschuk[1]) erlangt.

In einer der neuesten Arbeiten von Apitzsch und Bollmann[2]) wurde die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auch auf ringförmige Ketone angewandt, im Gegensatz zu den bisher untersuchten Ketonen von der allgemeinen Formel

$$R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R.$$

Es ist von wesentlicher Bedeutung, daß Bollmann bei seiner Arbeit zunächst bei der Einwirkung von Cyclohexanon, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali nicht wie erwartet ein γ-Thiopyronderivat erhielt, sondern ein Produkt, für das er auf Grund der Analysen, Titrationen und Molekulargewichtsbestimmung folgende Konstitutionsformel annahm:

1) A. P. 1526300. A. P. 1657522.
2) Inaug.-Diss. 1928.

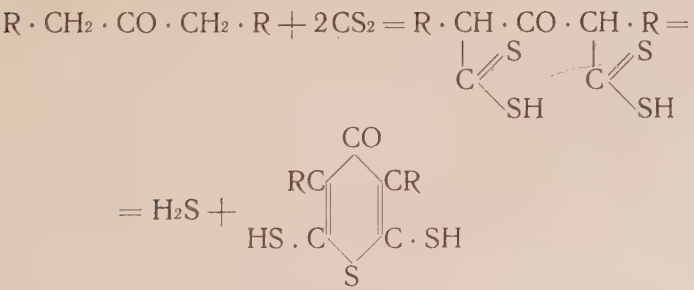


Nach Bollmann dürfte man in diesem neuen Körper einen Vertreter der bisher bei der Einwirkung von Ketonen der allgemeinen Formel

$$R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$$

auf Schwefelkohlenstoff und Ätzkali noch nicht erhaltenen Zwischenprodukte gefaßt haben.

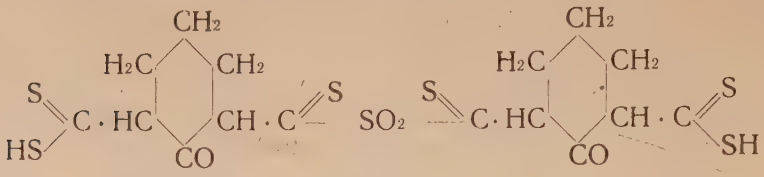
Nur wären diese zum Unterschiede des hier erhaltenen Additionsproduktes so labiler Natur, daß sie sofort unter Schwefelwasserstoffentwicklung in die γ-Thiopyrone übergehen. Im Zusammenhang damit formuliert Bollmann die Entstehung der γ-Thiopyronderivate der bisher untersuchten Ketone folgendermaßen:



Aus der bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Cyclohexanon erhaltenen Verbindung das erwartete γ-Thiopyronderivat darzustellen gelang Bollmann nicht.

Bollmann erhielt vielmehr beim Kochen der erwähnten Bisdithiokarbonsäure mit Eisessig einen rotbraunen Körper, den er sich in der Weise entstanden denkt, daß zwei Moleküle der Bisdithiokarbonsäure unter Abspaltung eines Moleküls Schwefelwasserstoff und gleichzeitiger Oxydation des da-

durch bedingten Brückenschwefelatoms zu SO_2 zu einem neuen Molekül zusammentreten. Die Konstitution dieses Sulfons wäre folgende:



Versuche, die Ketogruppen mittels Hydroxylamin, p-Nitrophenylhydrazin und Semikarbazid nachzuweisen, hatten bisher bei den Bollmann'schen Körpern keinen Erfolg.

Bei der Reduktion des in Eisessig gelösten Sulfons mit Zinkstaub und konz. Salzsäure wurde ein hellgelbes Öl erhalten, das infolge schlechter Ausbeute nicht näher untersucht wurde.

Versuche, durch Reduktion an die γ-Thiopyronderivate heranzutreten, wurden zum ersten Mal von Apitzsch und Metzger[1]) mit der orangeroten Säure $C_{17}H_{12}OS_3$ aus Dibenzylketon ausgeführt.

Mit Jodwasserstoff bildet die rote Säure wie erwähnt zunächst ein sehr leicht zersetzliches Additionsprodukt. Beim Erhitzen mit Eisessig, Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 200° wurde Schwefelwasserstoff abgespalten. Aus dem alkalisch gemachten Reduktionsprodukt wurden durch Wasserdampfdestillation geringe Mengen eines farblosen Öles erhalten, aus welchem jedoch kein definierbares Produkt erhalten werden konnte.

Die Reduktion führte erst zu einem verwertbaren Resultat bei Verwendung von Zink und Eisessig bei Gegenwart von etwas Salzsäure. Die rote Säure wurde in heißem Eisessig gelöst und mit Zinkstaub versetzt. Diese Mischung wurde nach dem Zusatz von Salzsäure eine zeitlang am Rückflußkühler ge-

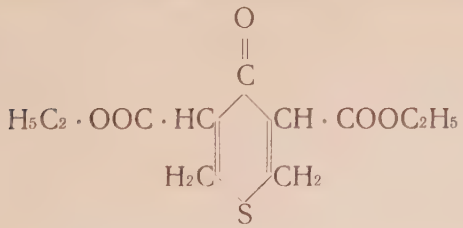
1) Inaug.-Diss. 1904.

kocht, bis die orangerote Lösung eine nur schwach gelbliche Farbe angenommen hat. Sie wurde dann mit Wasser versetzt und das entstandene Reduktionsprodukt mit dem gebildeten Zinksulfid durch Abfiltrieren möglichst von dem unverbrauchten Zink getrennt. Durch Extrahieren des trockenen Niederschlags mit Chloroform und Alkohol und darauf folgendes, mehrmaliges Umkristallisieren des nach dem Verdampfen des Extraktionsmittels verbleibenden Rückstandes aus Alkohol konnte das Reduktionsprodukt in kristallisierter Form erhalten werden, allerdings in sehr schlechter Ausbeute.

Ebenso gelang es später Apitzsch und Blezinger[1]) das Dithiol $C_{11}H_{12}S_3O_5$ aus Acetondikarbonsäureester durch Kochen der Substanz mit Eisessig, Zinkstaub und Salzsäure zu reduzieren. Aus dem farblosen Reaktionsgemisch wurde das Reduktionsprodukt mit Wasser herausgedrückt und in Äther aufgenommen. Das beim Verdunsten des Äthers erhaltene Rohprodukt konnte durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt werden. Die Ausbeuten waren aber auch hier äußerst gering.

Auf Grund der Analysen faßte Apitzsch die Reduktionskörper als Tetrahydroverbindungen auf, wie z. B.:

- Tetrahydro-γ-thiopyron-β,β_1-dicarbonsäureester -



Jedoch wurden diese Reduktionsprodukte fernerhin von Apitzsch nicht weiter untersucht und in

1) Inaug.-Diss. 1908.

den späteren Arbeiten von Apitzsch und seinen Mitarbeitern waren sie nicht mehr berührt worden.

Bei den Arbeiten für die „Beiträge zum Pyron-Problem" hatten Arndt[1]), Nachtwey und Pusch ein erhebliches Interesse daran nicht kondensierte ringgeschwefelte Pyrone sowie auch ihre Tetrahydroderivate kennen zu lernen. Derartige Stoffe waren bisher so gut wie unbekannt; ihre einzigen Vertreter waren Verbindungen vom Typus der γ-Thiopyronderivate, wie sie Apitzsch aus Ketonen von der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali erhielt. Nach Arndt drücken in diesen Körpern die beiden Merkaptogruppen der ganzen Molekel derart ihren Stempel auf, daß über die Funktion des Ringschwefels aus ihnen nicht viel zu erfahren ist. Für Arndt und seine Mitarbeiter gewannen deshalb die Körper, in denen die beiden Merkaptogruppen durch Reduktion abgespalten worden waren, besondere Bedeutung.

Es gelang Arndt (l. c.) aber nicht diesen von Apitzsch aus Acetondicarbonsäureester bereits in geringer Ausbeute hergestellten Körper zu reproduzieren.

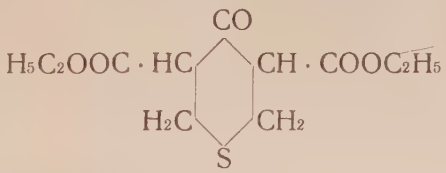
Der genannte Forscher ist der Ansicht, daß es empfehlenswert sei, die Angaben von Apitzsch bezüglich der in Frage kommenden Verbindungen einer Nachprüfung zu unterziehen. Mit dieser Nachprüfung wurde ich von H. Prof. Apitzsch betraut und ihre Resultate bilden den Inhalt der vorliegenden Arbeit, die die Angaben von Apitzsch voll bestätigen konnten.

Wie bereits erwähnt, wurden die Reduktionsprodukte von Apitzsch nur in geringen Ausbeuten erhalten. Um sie einer näheren Untersuchung zu-

1) B. 58. 1633 (1925).

gänglich zu machen, mußte daher mein Bestreben dahin gehen, die schlechten Ausbeuten möglichst zu verbessern und die erhaltenen Verbindungen in möglichster Reinheit darzustellen. Es zeigte sich, daß nur bei strengster Innehaltung der als richtig befundenen Versuchsbedingungen die gewünschten Verbindungen zu erhalten waren. Aber auch dann ließen die Ausbeuten stets noch sehr viel zu wünschen übrig; daß die in Frage kommenden Ausgangsverbindungen auch zuvor in möglichster Reinheit darzustellen waren, ist bei der Empfindlichkeit des Reduktionsprozesses gegen etwaige Störungen von großer Wichtigkeit.

Zunächst war mir von H. Prof. Apitzsch die Aufgabe gestellt worden, dieses in Frage gestellte Produkt aus Acetondicarbonsäureester



wiederherzustellen.

Weiterhin untersuchte ich die aus Dibenzylketon, Methylbenzylketon und Methyläthylketon dargestellten γ-Thiopyronderivate auf ihre Reduktionsfähigkeit hin.

In Übereinstimmung mit der früheren Annahme von Apitzsch konnte die Auffassung der Reduktionsprodukte als Tetrahydro-γ-thiopyrone auf Grund der ausgeführten Analysen bestätigt werden.

Während die Reduktionsprodukte der aus Acetondicarbonsäureester, Dibenzylketon und Methylbenzylketon dargestellten γ-Thiopyronderivate schön kristallisierte Körper ergaben, war es leider nicht möglich das Produkt, das aus dem aus Methyläthylketon bereiteten γ-Thiopyronderivat erhalten wurde, zum Kristallisieren zu bringen.

In dieser Arbeit versuchte ich ferner noch mit den dargestellten Reduktionsprodukten der von Apitzsch aus den Ketonen, von der allgemeinen Formel $R\,CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali hergestellten Verbindungen die Ketonreaktionen mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semikarbazid durchzuführen, denn, war die Annahme, daß in den erhaltenen Reduktionsprodukten tetrahydrierte Pyrone vorlagen richtig, so konnte erwartet werden, daß sie im Gegensatz zu den nicht hydrierten Ausgangsverbindungen mit den gebräuchlichen Ketonreagentien reagieren würden.

Es wurden die Versuche zunächst mit dem aus Dibenzylketon hergestellten Tetrahydroprodukt ausgeführt. Jedoch hatten sie keinen Erfolg, was wohl damit zu erklären ist, daß die beiden Phenylgruppen zu starke sterische Hinderung verursachten.

Dann wurde das aus Methylbenzylketon erhaltene Reduktionsprodukt zur Reaktion zu bringen versucht, da hier die sterische Hinderung nicht mehr so stark sein konnte. Allein auch hier war ein Nachweis der CO-Gruppe unmöglich.

Endlich wurden die Versuche auch mit dem aus Methyläthylketon erhaltenen Reduktionsprodukt durchgeführt. Selbst hier, wo von einer sterischen Hinderung der Substituenten am wenigsten die Rede sein kann, trat keine Reaktion ein.

Aceton, das ja als der einfachste Vertreter der Ketone $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ zu betrachten ist, reagiert, wie Apitzsch[1]) bereits mitgeteilt hat, ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali und wohl in dem gleichen Sinne wie die übrigen Ketone vom gleichen Typus. Leider ist es aber bisher nicht gelungen, aus der Reaktionsmasse ein definierbares Produkt herauszuarbeiten. Infolgedessen war die

1) B. 38. 2898 (1905).

Möglichkeit, ein entsprechendes Reduktionsprodukt auf seine Fähigkeit mit Ketonreagenzien zu reagieren, zu prüfen ausgeschlossen, was gerade aus dem Grunde, daß hierbei von sterischer Hinderung überhaupt nicht gesprochen werden könnte, sehr zu bedauern ist.

Die Reduktionsversuche der γ-Thiopyronderivate sind im allgemeinen folgendermaßen durchgeführt worden.

Die Säure wurde in heißem Eisessig gelöst, mit der entsprechenden Menge Zinkstaub und Salzsäure versetzt und unter öfterem Umschütteln im schwachen Sieden erhalten. An Stelle des Eisessigs wurde bei dem Dithiol aus Acetondicarbonsäureester Alkohol verwendet. Nachdem die Lösung vollkommen farblos geworden war, wurde vom Zinkstaub abfiltriert, letzterer mit etwas frischem Eisessig ausgekocht und zur Hauptlösung filtriert. Aus der kalten Flüssigkeit schied sich dann nach dem Versetzen mit dem doppelten Volumen Wasser beim Stehen in der Kälte das Reduktionsprodukt meist in fester Form aus. Beim Dibenzylketon ließ sich das so gewonnene Rohprodukt direkt abfiltrieren und reinigen, während bei den anderen Ketonen das hydrierte Produkt in Äther aufgenommen werden mußte, um es in reiner Form isolieren zu können.

Da auch bei sorgfältigem Ausziehen des Zinkstaubs mit warmem Eisessig naturgemäß Verluste an Reaktionsprodukt unvermeidlich waren, wurden Versuche angestellt, statt des Zinkstaubs sogenannte Zinkwolle zu verwenden. Dieses Reduktionsmittel erwies sich bei dem Dithiol aus Dibenzylketon als sehr brauchbar. Die Ausbeuten stiegen bei diesem bis zu 1,5 g reines Produkt aus 5 g Säure. Leider war bei den anderen Ketonen die Anwendung von Zinkwolle nicht möglich, da hier der energischer wirkende Zinkstaub vorzuziehen war.

Die Versuche die Reduktionsprodukte mit den üblichen Ketonreagentien in Reaktion zu bringen wurden in der üblichen Weise, wie im Versuchsteil näher beschrieben, ausgeführt.

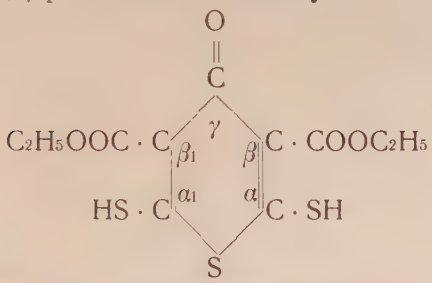
Zusammenfassung.

Das Reduktionsprodukt des aus Acetondicarbonsäureester, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali erhaltenen α, α_1-Disulfhydryl-γ-thiopyron-β, β_1-dicarbonsäurediäthylester, dessen Darstellung F. Arndt nicht gelungen ist, kann nach den Angaben von Apitzsch und Blezinger hergestellt werden und ist als Tetrahydroverbindung aufzufassen. Ebenso gelingt die Darstellung der analogen Reduktionsprodukte aus den aus Dibenzylketon und Methylbenzylketon dargestellten Dithiolen in wohl definierter kristallisierter Form bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen. Aus dem aus Methyläthylketon erhaltenen Dithiol konnte ein solches nur in öliger Form erhalten werden. Die Reduktionen wurden mittels Zinkstaub in Eisessig und Salzsäure vorgenommen. Die Ausbeuten an den hydrierten Verbindungen ließen sehr zu wünschen übrig, mit Ausnahme der bei der Reduktion des Dithiols aus Dibenzylketon erhaltenen, wobei Zinkwolle zur Anwendung kam. Die Ausbeute ließ sich bis zu 40% erhöhen. In den erhaltenen hydrierten Verbindungen die CO-Gruppe mit den üblichen Ketonreagenzien nachzuweisen, gelang nicht.

Praktischer Teil.

Besonders hervorheben möchte ich, daß es bei allen folgenden Reduktionsversuchen auf vollste Reinheit des γ-Thiopyronderivates ankam. Da die Ausbeuten bei der Herstellung der Reduktionskörper meist sehr zu wünschen übrig ließen, waren sehr große Mengen der Dithiophenole nötig, und es wurde deshalb besonderes Augenmerk auf Erhöhung der Ausbeuten bei Herstellung dieser Körper gerichtet.

Darstellung des α, α_1-Disulfhydryl-γ-thiopyron-β, β_1-dicarbonsäurediäthylesters.



Über die Darstellung dieses von Apitzsch und Blezinger zuerst erhaltenen Produkts verweise ich auf Angaben in den Berichten[1]) bezw. auf die Dissertationen Blezingers[2]) und Kelbers[3]) und kann mich im folgenden kürzer fassen.

Der hierzu verwendete Acetondicarbonsäureester war von C. A. F. Kahlbaum, Berlin bezogen und nochmal fraktioniert worden.

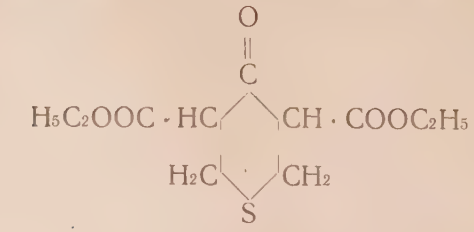
50 g Acetondicarbonsäureester wurden in einem Rundkolben von ca. 750 ccm mit 250 g Schwefel-

1) B. 41, 4031 (1908).
2) Inaug.-Diss. 1908.
3) Inaug.-Diss. 1912.

kohlenstoff gemischt und dazu 150 g gepulvertes Ätzkali nach und nach gegeben. Um die sofort einsetzende Reaktion nicht zu stürmisch verlaufen zu lassen, wurde der Kolben in Eiswasser gekühlt, da andernfalls die harzigen Nebenprodukte vermehrt wurden. Nachdem allmählich alles Ätzkali unter kräftigem Schütteln zugegeben war, wurde der Kolben mit einem Rückflußkühler verbunden und ungefähr zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. In dieser Zeit war die Reaktion beendet. Etwa unverbrauchter Ester und Schwefelkohlenstoff wurden vorsichtig von dem halbfesten Reaktionsprodukt abgegossen und die dunkle Masse mit Eiswasser in Lösung gebracht. Hierauf wurde die Lösung im Scheidetrichter von Schwefelkohlenstoff getrennt, um die letzten Spuren des Esters und Schwefelkohlenstoffs zu entfernen mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und dann durch einen etwa einstündigen, starken Luftstrom vom Äther befreit. Dann wurde die Lösung in einer Kältemischung sorgfältig gekühlt, mit ebenfalls gekühlter verdünnter Schwefelsäure das rote Thiophenol ausgefällt, dieses nach einiger Zeit abfiltriert und auf Ton getrocknet.

Aus 50 g Acetondicarbonsäureester wurden durchschnittlich 40 g Rohprodukt bezw. 25 g reinste Substanz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigäther erhalten.

Reduktion des α, α' Dithiol-γ-thiopyron-β, β_1-dicarbonsäurediäthylesters $C_{11}H_{12}O_5S_3$ zu



Die Reduktion wurde hier mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung begonnen, da bereits Blezinger auf diesem Wege seine Ausbeuten gegenüber der Reduktion in Eisessiglösung etwas verbessern konnte.

Zunächst wurde die Säure in Alkohol gelöst, mit Salzsäure und Zinkstaub versetzt und mehrere Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Es trat starke Schwefelwasserstoffentwicklung ein, die gegen Schluß der Reduktion verschwand. Die Versuche führten aber auf diese Weise nicht zum Ziel. Die Zeitdauer wurde deshalb verringert und schließlich stellte sich heraus, daß die Flüssigkeit am besten nur solange zum Sieden erhitzt wird, bis die orangerote Färbung verschwunden und vollkommene Entfärbung eingetreten ist. Hiezu ist ungefähr eine Stunde notwendig, wenn man von 5 g Säure ausgeht. Die Salzsäure und der Zinkstaub wurden allmählich portionsweise eingetragen. Nach dem Abfiltrieren vom Zink hatte die Lösung nur noch einen ganz schwachen gelblichgrünen Ton, der sicher durch den angewandten Zinkstaub bedingt wird. Es wurde dann das Filtrat im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Wasser versetzt, mit Kochsalz gesättigt und wiederholt ausgeäthert. Der Äther wurde nach dem Trocknen im Vakuum bis auf wenige Kubikzentimeter verjagt und in ein Kristallisierschälchen gebracht. Wiederholte Versuche ergaben, daß die Reaktion möglichst schnell ausgeführt werden muß. Das Eindampfen des Filtrats wurde nicht mehr im Vakuum durchgeführt, sondern der Alkohol so rasch als möglich am Kühler abdestilliert und ebenso der Äther rasch eingeengt.

Folgendes Verfahren hat sich schließlich am besten bewährt:

5 g der Säure werden in einem Kolben von 500 ccm Inhalt in 250 ccm Alkohol gelöst und in die kochende

Lösung nach und nach 25 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 g Zinkstaub eingetragen. Der Kolben wurde mit einem Rückflußkühler verbunden und nun wurde solange gekocht, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden war, was ungefähr im Verlauf von einer Stunde eintrat. Hierauf wurde vom Zinkstaub abfiltriert und der Zinkstaub nochmals mit etwas heißem Alkohol nachgewaschen. Dieses Filtrat wurde dann auf ein kleines Volumen eingeengt, mit ungefähr dem doppelten Volumen Wasser und etwas Kochsalz versetzt und wiederholt ausgeäthert. Nach gründlichem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat wurde die Hauptmenge des Äthers abdestilliert und der Rückstand von etwa 10 ccm unter Hinzufügen einiger Tropfen absoluten Alkohols in ein Schälchen gebracht. Nach einiger Zeit wurde eine von Öl durchtränkte Kristallmasse erhalten. Mitunter wurde das Schälchen längere Zeit im Vakuumexsikkator, der immer wieder frisch ausgepumpt wurde, aufbewahrt, da die Kristallisation manchmal erst nach längerer Zeit einsetzte.

Die stark von Öl durchtränkte Kristallmasse wurde dann auf eine Tonplatte gestrichen und in einem Exsikkator, der mit Methylalkohol beschickt worden war, unter Vakuum gebracht. Das Öl war in den Methylalkoholdämpfen leichter löslich als die Kristalle und so wurden diese nach kurzer Zeit in ziemlicher Reinheit erhalten, während das Öl in die Tonplatte drang. Ich möchte hinzufügen, daß es von größtem Vorteil war, sowohl bei dieser als auch bei den später folgenden Reduktionen die Versuche möglichst rasch und ohne längere Unterbrechung durchzuführen. Am besten wurde früh begonnen, da bis abends der Versuch meist bequem zu Ende geführt werden konnte.

Das so erhaltene Rohprodukt war meist schon in kleinen Nadeln kristallisiert und wurde dann aus

Methylalkohol und Wasser umkristallisiert, wobei schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103° erhalten wurden. Die Ausbeuten ließen hier allerdings sehr zu wünschen übrig, und die Reindarstellung des Körpers erforderte sehr viel Material. Aus 5 g Säure wurden höchstens 0,1 g reines Produkt erhalten.

Die Substanz ist in Äther, Aceton, Benzol, Essigäther, Chloroform und Alkohol sehr leicht, in Methylalkohol etwas schwerer und in Ligroin und Petroläther nicht löslich. Auch in Alkali ist die Substanz unlöslich.

Die Verbindung zeigte nach den Analysen und nach dem Schmelzpunkt Übereinstimmung mit den früheren Resultaten von Apitzsch[1]) und Blezinger[2]).

0,1236 g Substanz = 0,2300 g CO_2, 0,0691 g H_2O.
0,1749 g Substanz = 0,1602 g $BaSO_4$.
$C_{11}H_{16}O_5S$ = Ber.: C 50,73 %; H 6,2 %; S 12,32 %
Gef.: C 50,90 %; H 6,28 %; S 12,58 %

Darstellung der orangeroten Säure $C_{17}H_{12}OS_3$ aus Dibenzylketon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Das hiezu verwendete Dibenzylketon wurde nach den Angaben von Apitzsch[3]) dargestellt.

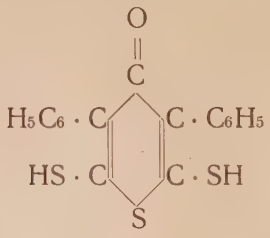
Phenylessigsaures Ca (von C. A. F. Kahlbaum) wurde in kleinen Portionen in flachen Porzellanschalen im Trockenschrank bei 150—160° getrocknet. Etwa innerhalb einer Stunde war das Salz zu einer viskosen Masse zusammengeschmolzen, die beim Erkalten glasig und spröde wurde und sich leicht aus den Schalen entfernen ließ. Das getrocknete Salz wurde dann in nicht tubulierten Retorten von nicht über 300 ccm Inhalt Jenenser Glas mit

1) B. 41. 4038 (1908).
2) Inaug.-Diss. 1908.
3) B. 37. 1429 (1904).

vorgelegtem Luftkühler mittels eines Teclubrenners direkt erhitzt, bis nurmehr teerige Produkte übergingen.

Aus 500 g kristallwasserhaltigem Salz wurden 300 g Rohdestillat erhalten. Es wurde mit dem gleichen Volumen Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat gut getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers zwei- bis dreimal fraktioniert. Die bei 324—325° übergehende Fraktion erstarrte in großen, farblosen Kristallen, die einer weiteren Reinigung nicht mehr bedurften. Die Ausbeute betrug ungefähr 83—85 % der Theorie.

Die Säure $C_{17}H_{12}OS_3$



wurde nach dem von H. Apitzsch[1]) angegebenen Verfahren dargestellt:

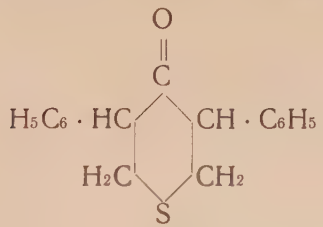
50 g Dibenzylketon,
60 g gepulvertes Ätzkali,
250 g Schwefelkohlenstoff

wurden in einem Kolben gemischt und fünf Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Eine Spur Feuchtigkeit ist zum Gelingen der Reaktion notwendig. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und nachdem der Rest desselben im Vakuum entfernt worden war, wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen und solange mit Eis geschüttelt, bis sich die im Wasser unlöslichen Bestandteile zu kleinen Klümpchen zusammengeballt hatten, die abdestilliert wur-

1) B. 37, 1603 (1904).

den. Das Filtrat schied auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine orangerote, ölig-harzige Masse ab, die bald kristallinisch erstarrte. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser wurde sie auf Ton, schließlich im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali vollständig getrocknet. Aus dieser Rohsubstanz ließ sich durch Auswaschen mit Äther der größte Teil der harzigen Verunreinigungen entfernen. Das Auswaschen wurde solange fortgesetzt, bis der ablaufende Äther nur noch schwach gelb gefärbt war. Die Ausbeute aus 50 g Keton betrug ungefähr 40 g Rohprodukt; durch Umkristallisieren aus Chloroform konnten daraus etwa 18 g reine Substanz vom Schmelzpunkt 165° erhalten werden.

Reduktion der Säure $C_{17}H_{12}OS_3$ zu



Zuerst wurde nach den Angaben von Apitzsch[1]) die rote Säure in heißem Eisessig gelöst und die ganze Menge Zinkstaub, die in Anwendung kam, auf einmal eingetragen. Nach dem Zusatz von Salzsäure wurde die Lösung etwa eine halbe Stunde gekocht. Es erwies sich jedoch als bedeutend besser, den Zinkstaub nach und nach in kleinen Portionen einzutragen und ebenso die Salzsäure allmählich zuzugeben. Sobald letztere eingeführt wurde, setzte eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung ein, die gegen Ende der Reaktion aufhörte. Nach Ablauf von einer Stunde, währenddessen die Lösung auf dem

1) B. 37. 1599 (1904).

Drahtnetz ohne Kühler im schwachen Sieden erhalten wurde, trat vollkommene Entfärbung ein. Das kalte Reaktionsgemisch wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Dadurch erhielt man eine Emulsion von Zinksulfid und dem Reduktionsprodukt, während der unverbrauchte Zinkstaub sich am Boden absetzte und durch Dekantieren und Auswaschen vom Reduktionsprodukt getrennt werden konnte. Die Emulsion des Zinksulfids mit dem Reduktionsprodukt und noch etwas Zinkstaub wurde abfiltriert, gut gewaschen, auf Ton abgeklatscht und getrocknet. Die trockene, pulverisierte Masse wurde mehrmals mit Alkohol und hierauf mit Chloroform extrahiert um das Reduktionsprodukt herauszulösen. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms schied sich beim Einengen des Alkohols das Produkt amorph und von Öl durchsetzt ab. Durch mehrmaliges Umkristallisieren konnte es gereinigt werden. Jedoch waren die Ausbeuten sehr schlecht und das Verfahren erforderte viel Zeit durch das Abfiltrieren, Auswaschen, Trocknen und Extrahieren.

Es wurde deshalb nach einer besseren Gestaltung des Verfahrens getrachtet und nach zahlreichen Versuchen folgende Methode als brauchbarer gewählt.

Die Lösung von 5 g Säure in etwa 200 ccm siedendem Eisessig wird nach und nach mit 40 g Zinkstaub und 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Kölbchen ohne Rückflußkühler auf dem Drahtnetz eine Stunde lang in schwachem Sieden erhalten. Dann war die Lösung farblos geworden und wurde vom Zinkstaub abfiltriert, der Zinkstaub nochmals mit etwas Eisessig ausgekocht und zur Hauptlösung filtriert. Nach vollständigem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und eine Stunde im Eisschrank stehen lassen. Hierbei schied sich aus der milchigen Flüssigkeit ein weiß bis schwach gelb ge-

färbtes Rohprodukt ab, das leicht in Äther löslich war. Die Lösung wurde mehreremale mit Äther ausgezogen, der Äther 4—5 mal mit Wasser gewaschen um den Eisessig vollkommen zu entfernen. Dann wurde die ätherische Lösung gut mit Natriumsulfat getrocknet und auf ein kleines Volumen abdestilliert. Aus der eingeengten Lösung schied sich nach dem Zusatz von einigen Tropfen absolutem Alkohol beim Stehen in einer Kristallisierschale das Reduktionsprodukt bereits in farblosen Nädelchen ab, die von Öl durchsetzt waren. Das Öl ließ sich jedoch durch Auswaschen mit Äther entfernen.

Ich möchte hier betonen, daß es bei allen Reduktionen mit Eisessig von größter Wichtigkeit war diesen möglichst vollständig zu entfernen und das Reduktionsprodukt gut zu trocknen, da das sonst resultierende Öl nur unter größten Schwierigkeiten oder überhaupt nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wurde die Substanz in schönen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 136° erhalten. Sie löste sich in den meisten Solventien schon in der Kälte leicht, in Äther und kaltem Alkohol etwas schwerer und in Eisessig und Ligroin nur beim Erhitzen; in Petroläther war sie unlöslich.

Durch diese Darstellungsmethode war bereits das langwierige Trocknen und Extrahieren des Zinkschlammes umgangen worden; auch konnte auf diese Weise die Ausbeute an Reduktionsprodukt verdoppelt werden. Aus 5 g Säure wurde bis zu 1 g reines Produkt erhalten.

Noch besser erwies es sich nach weiteren Versuchen mit Zinkwolle an Stelle von Zinkstaub zu reduzieren.

5 g des Thiophenols wurden in 100 g siedendem Eisessig gelöst und unter allmählichem Eintragen

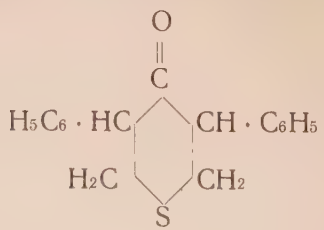
mit ungefähr 25 g Zinkwolle und 25 ccm konz. Salzsäure reduziert. Die Flüssigkeit wurde eine Stunde lang in schwachem Sieden erhalten. Die Farbe der Lösung geht von orange zunächst in gelb über. Dabei scheidet sich meist etwas Zinksulfid ab, welches teils an der Zinkwolle festsitzt teils in der Flüssigkeit schwimmt und sich erst nach und nach, besonders bei Zusatz einiger weiterer Tropfen konz. Salzsäure, wieder auflöst. Als die Flüssigkeit farblos geworden war, wurde von der unverbrauchten Zinkwolle abgegossen, mit etwas heißem Eisessig nachgewaschen, die kalte Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und eine Stunde im Eisschrank stehen gelassen. Das Reduktionsprodukt schied sich hierbei meist amorph, manchmal auch bereits in Nadeln kristallisiert, von schwach gelblicher Farbe aus. Es wurde auf Ton und dann im Vakuumexsikkator getrocknet.

Auf diese Weise wurde eine Ausbeute an Rohprodukt bis zu 3 g erreicht.

Die Substanz war in Benzol und Chloroform leicht löslich, in Äther und Alkohol schwerer und in den übrigen Solventien war sie unlöslich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren hatte sie den Schmelzpunkt 136—137°.

0,1707 g Substanz — 0,4770 g CO_2; 0,0958 g H_2O.
0,1716 g Substanz = 0,1456 g $BaSO_4$.
$C_{17}H_{16}OS$: Ber.: 76,10 % C, 5,97 % H, 12,03 % S.
Gef.: 76,21 % C, 6,28 % H, 11,65 % S.

Versuche zum Nachweis der CO-Gruppe in:



0,2 g des Reduktionsproduktes wurden in Eisessig gelöst und mit wenig Phenylhydrazin versetzt. Nach mehrstündigem Kochen auf dem Wasserbad färbte sich die Lösung, die anfangs hellbraun war, etwas dunkler. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und von ausgeschiedenem öligen Produkt abfiltriert. Nach mehreren Stunden schied sich ein Körper aus. Der Schmelzpunkt ließ Ausgangsmaterial erkennen.

0,5 g des Reduktionsproduktes wurden in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge (0,25 g) p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach mehrstündigem Kochen färbt sich die anfangs hellbraune Lösung etwas dunkler. Läßt man dann erkalten, so scheiden sich gelbe Nadeln aus. Dieselben sind nach ihrem Schmelzpunkt 208° und auf Grund ihrer Löslichkeitsverhältnisse als Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin identifiziert worden. Auch auf Zusatz von Wasser konnte nur ein Gemisch von unverändertem Ausgangsmaterial und dem Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin festgestellt werden.

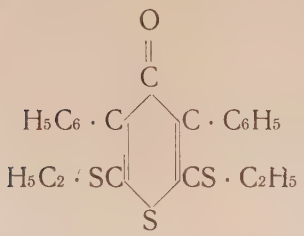
0,2 g Semikarbazidchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumacetat versetzt. Diese Lösung wurde zu einer alkoholischen Lösung von 0,5 g des Reduktionsproduktes gegeben. Selbst nach mehrstündigem Stehen war keine Reaktion nachzuweisen; auch nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade konnte nur Ausgangsmaterial festgestellt werden.

Eine alkoholische Lösung von 0,2 g des Reduktionsproduktes wurde mit 0,05 g Hydroxylaminchlorhydrat und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumacetat versetzt. Die Lösung wurde ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der Versuch ergab nur Ausgangsmaterial.

Es wurde ferner versucht das Reduktionsprodukt noch weiter zu reduzieren. 0,5 g wurden in Alkohol gelöst und mit Zinkstaub und konz. Salzsäure im Kölbchen am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Selbst nach einer Stunde war der Körper nicht verändert worden.

Versuche die CO-Gruppe zu reduzieren.

Reduktion des Diäthyläthers der roten Säure $C_{17}H_{12}OS_3$:

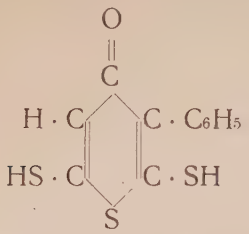


0,5 g des Äthers wurden in der etwa zehnfachen Menge Alkohol gelöst. In die heiße Lösung, die schwach gelblich gefärbt war, wurden nach und nach in kleinen Stückchen 0,5 g Natrium eingetragen. Die Lösung färbte sich etwas dunkler und es trat nur ein schwacher Geruch nach Merkaptan auf. Während der Reduktion wurde die Lösung im Sieden erhalten. Aus der kalten Lösung schieden sich nach mehreren Stunden Kristalle aus, die durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol gereinigt wurden und sich laut Schmelzpunkt 141—142° und Löslichkeit als unveränderter Äther herausstellten.

In gleicher Weise wurde der Versuch mit alkoholischer Kalilauge durchgeführt. 0,5 g des Äthers wurden in der etwa zehnfachen Menge 5 %iger Kalilauge gelöst und ungefähr eine Viertelstunde gekocht. Beim Erkalten und längerem Stehen wurden ebenfalls Kristalle des Ausgangsmaterials erhalten.

Es war demnach nicht möglich die CO-Gruppe zu reduzieren. Der Äther erwies sich überhaupt als sehr widerstandsfähig, was mit den früheren Angaben übereinstimmt.

Darstellung des Dithiols $C_{11}H_8OS_3$ aus Methylbenzylketon $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.



Das Keton wurde ausschließlich durch Destillation eines Gemisches der entsprechenden Kalksalze hergestellt.

Das getrocknete phenylessigsaure Calcium muß möglichst fein gepulvert werden um es mit dem essigsaurem Calcium gut durchmischen zu können. Im wesentlichen wurde dann nach den Angaben von Apitzsch und Freimuth[1]) verfahren.

Ein inniges Gemisch von 150 g essigsaurem und 300 g phenylessigsaurem, wasserfreiem Kalk wurde aus einer Schottschen schwerschmelzbaren Retorte destilliert. Es wurden 210 g getrocknetes Rohprodukt erhalten, aus dem die zwischen 210—230° siedenden Anteile herausfraktioniert wurden.

Dieses Produkt wurde dann zur weiteren Reinigung in die Bisulfitverbindung übergeführt und letztere mit verdünnter Schwefelsäure gespalten. Nach wiederholtem Ausäthern und gutem Trocknen wurde durch mehrmaliges Fraktionieren ein reines Produkt vom Siedepunkt 213—214° in einer Ausbeute von 50 g erhalten.

1) Inaug.-Diss. 1906.

Die Reaktion wurde mit folgenden Mengenvernissen ausgeführt:

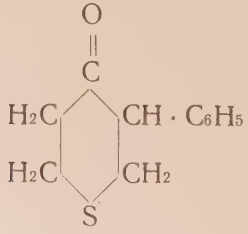
50 g Schwefelkohlenstoff.
20 g Keton
40 g Ätzkali

Sie trat sofort ein in der Kälte und war spätestens in einer halben Stunde beendet.

Die Weiterverarbeitung erfolgte ähnlich wie bei den beiden genannten Säuren. Nur war hier die wässerige Kaliumsalzlösung durch eine geringe Menge eines gelblichen Niederschlags getrübt, welcher vor dem Ausäthern abfiltriert wurde.

Das aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene braunrote, noch teilweise verharzte Rohprodukt wurde in Natriumacetatlösung gebracht. Hierin ist das Harz unlöslich und kann bequem abfiltriert werden, während die Säure in Lösung geht. Durch Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure konnte die Säure bereits in ziemlicher Reinheit erhalten werden. Gegebenenfalls wurde das Umlösen wiederholt. Nach dem Trocknen des gut ausgewaschenen Niederschlags im Vakuum über Schwefelsäure wurde das Rohprodukt entweder nur aus Chloroform oder aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeute ließ sehr zu wünschen übrig. Es wurden aus einer Reaktion höchstens 1—1,5 g reine Säure in Form von kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 135° erhalten.

Reduktion der Säure $C_{11}H_8OS_3$ zu



Es wurde zunächst folgendermaßen verfahren. In die heiße Lösung der roten Säure in Eisessig wurden portionsweise und unter Schütteln Zinkstaub und Salzsäure eingetragen. Die Reduktion begann sofort unter Schwefelwasserstoffentwicklung und war etwa in einer Stunde beendet, wenn man von 3 g Säure ausging. Von Vorteil war es, erst gegen Schluß der Reaktion noch etwas frischen Zinkstaub einzutragen. Die Flüssigkeit war farblos geworden und wurde abfiltriert. Nach dem Erkalten wurde sie mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Das Reduktionsprodukt schied sich als weiß bis schwach gelblich gefärbte, amorphe Masse ab. Es wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet. Jedoch war es unmöglich dieses Rohprodukt auf irgend eine Weise umzukristallisieren, da es noch zu stark mit Zinksalz verunreinigt war.

Es sei hier auch erwähnt, daß die Reaktionen nie zum Ziele führten, wenn man die Reduktion bereits nach kürzerer Zeit beendete. Die Säure war dann nie vollständig reduziert worden und das Rohprodukt war noch stark gelb gefärbt.

Die Versuche ergaben, daß es am zweckmäßigsten ist, das Produkt nach dem Ausfällen mit Wasser in Äther aufzunehmen. Der gut gewaschene und getrocknete Äther wurde in einem Rundkölbchen im Vakuum verdampft. Schließlich blieb ein schwach gelblich gefärbtes Öl zurück, in dem das Reduktionsprodukt bereits in winzigen Nadeln zu kristallisieren anfing. Allerdings waren die Ausbeuten sehr schlecht.

Am besten bewährte sich schließlich folgende Methode.

3 g der Säure wurden in einem Stehkölbchen in 50 ccm heißem Eisessig gelöst und unter allmählichem Eintragen von 20 g Zinkstaub und 10 ccm konz. Salzsäure auf dem Drahtnetz über kleiner Flamme

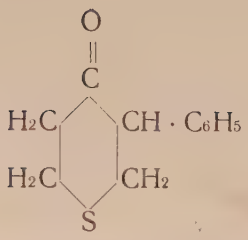
eine Stunde lang in schwachem Sieden erhalten. Die Flüssigkeit, die dann vollkommen farblos geworden war, wurde abfiltriert und der Zinkstaub mit kochendem Eisessig nachgewaschen. Die kalte Lösung wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und längere Zeit im Eisschrank stehen gelassen. Das Reduktionsprodukt schied sich als schwach gelbliche, amorphe Masse ab.

Die Lösung wurde mehrmals ausgeäthert, der Äther sorgfältig gewaschen um den Eisessig zu entfernen, mit Kaliumkarbonat getrocknet, schließlich auf einige Kubikzentimeter abdestilliert und in eine Kristallisierschale gebracht. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich kleine Nadeln ab, die von Öl durchsetzt waren. Der Vorgang konnte beschleunigt werden durch wiederholtes Auspumpen des Exsikkators, in welchem sich das Schälchen befand. Die vom Öl durchsetzte Masse wurde auf Ton in einen mit etwas Äther beschickten Exsikkator gebracht. In den Ätherdämpfen löste sich das Öl, sickerte in den Ton und Kristalle blieben zurück.

Das so gewonnene Rohprodukt löste sich in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte leicht, nur in Alkohol und Ligroin schwerer und erst beim Erhitzen; in Petroläther war es unlöslich.

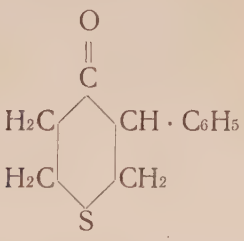
Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin konnte die Substanz in schönen, farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 68—70° erhalten werden. Die Ausbeute war sehr schlecht. Es konnten aus 3 g Säure nur 0,2 g Rohprodukt erhalten werden.

Nach den Analysen dürfte für den Körper folgende Konstitution zutreffen:



0,1112 g Substanz = 0,2792 g CO_2; 0,0652 g H_2O.
0,0977 g Substanz = 0,1163 g $BaSO_4$.
$C_{11}H_{12}OS$ = Ber.: 68,75 % C; 6,25 % H; 16,67 % S.
Gef.: 68,48 % C; 6,56 % H; 16,35 % S.

Versuche in $C_{11}H_{12}OS$ die CO-Gruppe nachzuweisen:



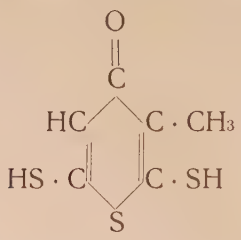
0,3 g des Reduktionsproduktes wurden in Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach mehrstündigem Kochen auf dem Wasserbade färbte sich die Lösung, die anfangs hellbraun war, etwas dunkler. Aus der Flüssigkeit schieden sich in der Kälte nach längerer Zeit strohgelbe Nadeln, die nach dem Schmelzpunkt 208° als Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin identifiziert wurden.

0,2 g des Reduktionsproduktes wurden in Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Die Lösung wurde etwa drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich unverändertes p-Nitrophenylhydrazin vom Schmelzpunkt 157° aus.

0,2 g des Reduktionsproduktes wurden in Alkohol gelöst und eine wässerige Lösung von 0,1 g Semikarbazidchlorhydrat und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumacetat hinzugefügt. Sowohl nach längerem Stehen in der Kälte als auch nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad trat keine Reaktion ein.

Zu einer alkoholischen Lösung von 0,2 g des Reduktionsproduktes wurde 0,06 g Hydroxylaminchlorhydrat und etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumacetat gefügt. Die Lösung wurde ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es konnte nur Ausgangsmaterial festgestellt werden.

Darstellung der roten Säure $C_6H_6OS_3$ aus Methyläthylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$.



In einem Kolben von ca. 700 ccm Inhalt wurden 50 g Äthylmethylketon (von C. A. F. Kahlbaum), 150 g Ätzkali und 200 g Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Beim Eintragen des Ätzkalis in das Keton-Schwefelkohlenstoffgemisch mußte bereits etwas abgekühlt werden, da die Reaktion sonst sofort einsetzte.

Weiterhin wurde im wesentlichen nach den Angaben der Arbeit von Apitzsch und Freymuth[1]) verfahren.

Die überstehende dunkle Flüssigkeit von überschüssigem Keton und Schwefelkohlenstoff wurde abgegossen und gut von der festen Masse abtropfen

1) Inaug.-Diss. 1906.

lassen. Hierauf wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, ausgeäthert und der Äther mit einem starken Luftstrom entfernt.

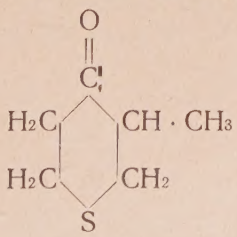
Das Ansäuern wurde möglichst langsam vorgenommen, um zunächst die Hauptmenge des Harzes, die zuerst ausfällt, abfiltrieren zu können, ohne die Ausbeute an Säure wesentlich zu beeinträchtigen.

Das Umlösen des Rohprodukts in Natriumacetatlösung wurde auch hier mit Vorteil angewandt.

Ferner empfiehlt es sich zur weiteren Reinigung das Rohprodukt in Aceton aufzulösen, das noch gelöste Harz mit Wasser herauszudrücken und abzufiltrieren. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde die Säure in feinen Nadeln von orangeroter Farbe abgeschieden.

Aus 50 g Keton wurden 5 g Rohprodukt erhalten. Das Umkristallisieren war jedoch nur unter großen Verlusten möglich. Der Körper wurde schließlich aus Wasser umkristallisiert. Obgleich der größte Teil verharzte, wurden dabei die besten Ausbeuten erhalten, nämlich aus 5 g Rohprodukt bis zu 1,5 g reine Säure in schönen orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 144,5—145°. Das Umkristallisieren aus Aceton und Petroläther erwies sich nicht so gut.

Reduktion der roten Säure $C_6H_6OS_3$ zu:



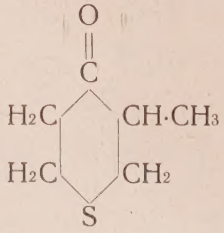
Hier wurden ähnliche Verhältnisse angetroffen wie bei der Säure aus Methylbenzylketon. Bemerkenswert ist, daß hier bereits das Rohprodukt des

Reduktionskörpers auch durch noch so gutes Abkühlen nicht in fester Form zu erhalten war. Der Versuch gestaltete sich folgendermaßen:

3 g der Säure wurden in 50 ccm heißem Eisessig gelöst und unter allmählichem Eintragen von 20 g Zinkstaub und 10 ccm konz. Salzsäure eine Stunde lang in schwachem Sieden erhalten. Die vollkommen farblos gewordene Flüssigkeit wurde abfiltriert, der Zinkstaub mit etwas frischem Eisessig ausgekocht und die Lösung erkalten gelassen. Dann wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen. Es gelang aber auch durch noch so gute Abkühlung nicht das Reduktionsprodukt fest abzuscheiden. Es wurde deshalb ausgeäthert, der Äther gut mit Wasser und Natriumkarbonatlösung gewaschen, getrocknet und auf ein kleines Volumen abdestilliert.

Beim Verdunsten des Äthers wurden immer 0,2 g eines schwach gelb gefärbten Öles erhalten. Es gelang auch nach wiederholten Versuchen nicht das Öl zum Kristallisieren zu bringen. Um das Öl durch fraktionierte Destillation zu reinigen waren leider die Ausbeuten zu gering. Von einer Analyse des Körpers mußte daher, da keine Gewähr für seine Reinheit bestand, abgesehen werden.

Es ist jedoch anzunehmen, daß in dem erhaltenen Öl der gewünschte Körper vorlag. Die Konstitution wäre folgende:



Versuche in $C_6H_{10}OS$ die CO-Gruppe nachzuweisen:

0,2 g des Öles wurden in Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nachdem die Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt worden war, färbte sie sich etwas dunkler. Beim Erkalten und längerem Stehen wurden gelbe Nadeln von Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin erhalten.

0,2 g des Öles wurden in Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Die Lösung wurde etwa drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es konnte auch hier keine Reaktion festgestellt werden.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom W.S. 1925/26 bis einschließlich S.S. 1928 im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinen hochverehrten Lehrern Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. M. Busch und Herrn Prof. Dr. Apitzsch, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Rapp, bayerischer Staatsangehörigkeit und evangelischen Bekenntnisses, bin geboren am 23. August 1901 in Schönwald (Oberfranken). Meine Eltern sind Karl Rapp, Oberlehrer in Pittersdorf bei Bayreuth und Elise Rapp, geb. Rausch. Ich besuchte die Kreisoberrealschule Bayreuth und absolvierte dort im Jahre 1921. Im Mai 1921 bezog ich die Universität Erlangen und widmete mich dem Studium der Chemie. Im Winter-Semester 1923/24 legte ich das 1. Verbandsexamen und im Winter-Semester 1925/26 das 2. Verbandsexamen mit Erfolg ab.